

PACS: 61.43.Dg, 64.70.pe, 64.75.Nx, 81.10.Aj

С.В. Терехов

ГРАНИЦЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА. II. СУБРЕГУЛЯРНАЯ СОВОКУПНОСТЬ ФАЗ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 22 июля 2019 года

Показано, что поток параметра порядка зависит от значения эффективного коэффициента «диффузии» упорядочения. При постоянных внешних условиях он обращается в нуль при достижении условия локального равновесия, т.е. равенства химических потенциалов кристаллической и аморфной фаз. Другими словами, обращение в нуль первой производной от плотности энергии Гиббса приводит к установлению вида бинодала упорядочения. Обнуление второй производной дает выражение для «диффузионной» спинодали, а третьей производной – для истинной спинодали упорядочения. Показано, что симметрия и форма границ устойчивости аморфного материала существенно зависят от значений энергий упорядочения соответствующего уровня взаимного влияния локально-равновесных областей друг на друга.

Ключевые слова: аморфный сплав, параметр порядка, химический потенциал, взаимодействие фаз, энергия Гиббса, кривые устойчивости

Введение

Аморфные сплавы представляют собой замороженные неравновесные системы с наличием лишь ближнего порядка в расположении частиц. С течением времени или ростом температуры происходит переход аморфного тела в кристаллическое состояние, характерной чертой которого является возникновение дальнего порядка в размещении атомов. Изменение внутренней структуры сплава за счет выделения кристаллитов снижает уровень практической значимости изделий, изготовленных из неупорядоченных сред. Кроме того, с повышением температуры существенно изменяются свойства аморфных сплавов [1]. Поэтому знание границ термической стабильности таких систем представляет собой одну из актуальных задач материаловедения.

Рассмотрим двухфазную аморфную систему, состоящую из кристаллитов (объемная доля равна x_1) и неупорядоченной фазы (x_2). Целью данной работы является определение границ термической устойчивости аморфного сплава по отношению к изменениям параметра порядка $\eta = x_1 - x_2$ при учете взаимного влияния друг на друга не более четырех локально-равновесных областей. Выбор параметра порядка η в качестве независимого аргумента обу-

словлен коллективной реакцией системы на течение времени или рост температуры. Правильность такого выбора была подтверждена сравнением теоретических результатов модели одного из авторов [2–4] с экспериментальными данными.

1. Коэффициент эффективной диффузии (коэффициент упорядочения)

Для описания состояния локально-равновесной области запишем плотность энергии Гиббса в виде

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 = \mu_c + \mu_p \eta, \quad (1)$$

где величины $\mu_c = 0.5(\mu_1 + \mu_2)$, $\mu_p = 0.5(\mu_1 - \mu_2)$. При отклонении от равновесия изменения химических потенциалов μ_c и μ_p задаются формулами

$$d\mu_n = v_n dP - s_n dT \quad (n = c, p) \quad (2)$$

(см. также [5, с. 149, формула (5.48)]. Здесь P – давление, T – абсолютная температура, v_n и s_n – соответственно объем и энтропия системы из расчета на один объект фазы. Следовательно, изменение функции (1) дается выражением

$$\begin{aligned} dg &= d\mu_c + \eta d\mu_p + \mu_p d\eta = v_c dP - s_c dT + \eta(v_p dP - s_p dT) + \mu_p d\eta = \\ &= (v_c + \eta v_p) dP - (s_c + \eta s_p) dT + \mu_p d\eta = v_l dP - s_l dT + \mu_p d\eta. \end{aligned} \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что $\mu_p = (\partial g / \partial \eta)|_{P,T}$, т.е. обращение в нуль первой производной энергии Гиббса по параметру порядка η при постоянных значениях давления и температуры приводит к условию равновесия фаз $\mu_p = 0.5(\mu_1 - \mu_2) = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2$. Другими словами, условие $\mu_p = 0$ задает границу абсолютной устойчивости системы, т.е. бинодаль упорядочения.

При тех же условиях ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) определим формулой Больцмана вероятность w того, что выделенная локальная область обладает энергией g :

$$w = \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right). \quad (4)$$

По первому закону Фика и модели Онзагера [6] поток вероятности

$$\begin{aligned} J_w &= -L \nabla w = \frac{L}{k_B T} \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right) \nabla g = \frac{L}{k_B T} \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right) \left(\frac{\partial g}{\partial \eta}\right) \Big|_{P,T} \nabla \eta = \\ &= -D_0^{\text{eff}} \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right) \nabla \eta = -D_{\text{eff}} \nabla \eta, \end{aligned} \quad (5)$$

где $L > 0$ – положительный кинетический коэффициент по модели Онзагера

$$[6], D_0^{\text{eff}} = -\frac{L}{k_B T} \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right) \Big|_{P,T} = \frac{L(\mu_2 - \mu_1)}{2k_B T} - \text{предэкспоненциальный множитель,}$$

который при достижении локального равновесия обращается в нуль.

Первую производную от предэкспоненциального множителя по параметру порядка найдем по формуле

$$\frac{\partial D_0^{\text{eff}}}{\partial \eta} = -\frac{L}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right) \Big|_{P,T}. \quad (6)$$

Выполнение условия $(\partial^2 g / \partial \eta^2) \Big|_{P,T} = 0$ определяет кривую экстремумов

D_0^{eff} , т.е. линию, на которой коэффициент диффузии достигает минимального или максимального значения в зависимости от знака третьей производной от функции (1) по параметру порядка. Обращение в нуль этой производной порождает кривую устойчивости системы по отношению к случайным изменениям величины (4) [1, с. 207].

Таким образом, производные от энергии Гиббса (1) по параметру порядка определяют: 1) $\partial g / \partial \eta = 0$ – бинадаль упорядочения; 2) $\partial^2 g / \partial \eta^2 = 0$ – «диффузионную» спинодаль; 3) $\partial^3 g / \partial \eta^3 = 0$ – границу абсолютной неустойчивости. Найдем зависимости $T(\eta)$ для перечисленных вариантов.

2. Субрегулярное смешение фаз

Учет взаимодействия не более четырех локально-равновесных областей с одинаковыми или различными фазовыми состояниями приводит к энергии Гиббса вида

$$g = W_0 + W_1 \eta - \frac{W_2}{2} \eta^2 - \frac{W_3}{3} \eta^3 - \frac{W_4}{12} \eta^4 + \theta [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)], \quad (7)$$

где W_i ($i = 0-4$) – энергии упорядочения при соответствующем уровне взаимодействия фаз; $\theta = k_B T$, k_B – постоянная Больцмана.

Вычислим первые три производные от функции (7) и приравняем их к нулю:

$$1) \partial g / \partial \eta = 0 :$$

$$W_1 - W_2 \eta - W_3 \eta^2 - \frac{W_4 \eta^3}{3} + \theta \ln \left(\frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right) = 0 ; \quad (8)$$

$$2) \partial^2 g / \partial \eta^2 = 0 :$$

$$-W_2 - 2W_3 \eta - W_4 \eta^2 + 2\theta / (1 - \eta^2) = 0 ; \quad (9)$$

$$3) \partial^3 g / \partial \eta^3 = 0 :$$

$$-W_3 - W_4 \eta + 2\theta \eta / (1 - \eta^2)^2 = 0 . \quad (10)$$

1. Если функция (7) является четной (симметричной) функцией по параметру порядка η , то параметры $W_1 = W_3 = \dots = 0$. Тогда кривые устойчивости (8)–(10) описываются зависимостями:

– бинадаль упорядочения:

$$\tau = \frac{2\eta(1 + e\eta^2)}{\ln\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right)}, \quad (11)$$

где $\tau = 2\theta/W_2$ – приведенная температура, параметр $e = W_4/3W_2$;

– «диффузионная» спинопаль:

$$\tau = (1 + 3e\eta^3)(1 - \eta^2); \quad (12)$$

– граница абсолютной неустойчивости:

$$\tau = 3e(1 - \eta^2)^2 \text{ или } \eta = 0. \quad (13)$$

Из равенства (13) видно, что граница абсолютной неустойчивости существует только при положительных значениях параметра e .

На рис. 1 показаны графики приведенной температуры в зависимости от параметра порядка.

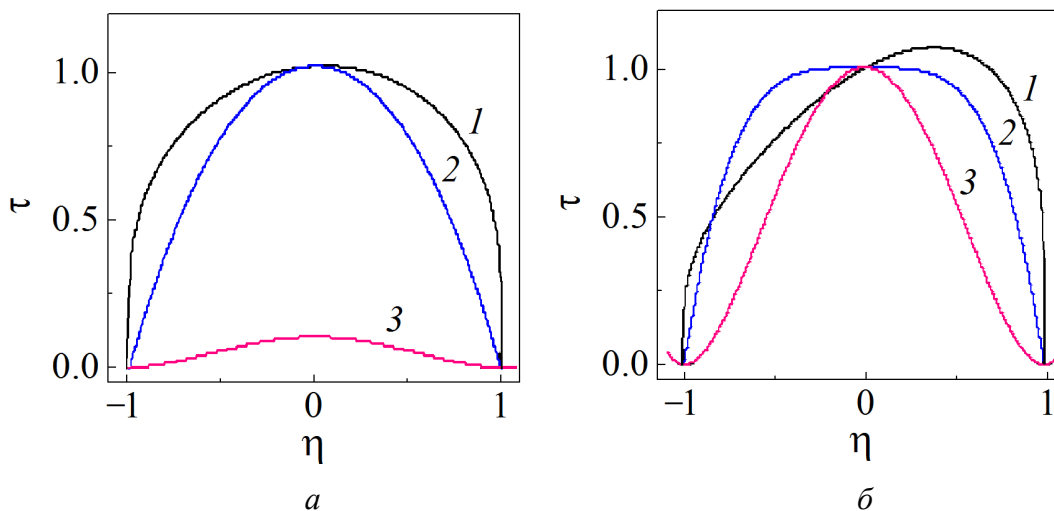


Рис. 1. Зависимости приведенной температуры τ от параметра порядка η при значениях параметра $e = 0.033$ (а) и $e = 0.334$ (б): 1 – бинадаль упорядочения, 2 – «диффузионная» спинопаль, 3 – граница абсолютной неустойчивости

Из рис. 1,а видно, что при слабом взаимодействии фаз границы устойчивости описываются симметричными кривыми относительно прямой $\eta = 0$. Увеличение параметра e приводит к (рис. 1,б):

– смещению максимума бинадали в сторону кристаллической фазы, т.е. к асимметрии кривой абсолютной устойчивости;

- возникновению лабильной площадки на границе относительной устойчивости, т.е. к сглаживанию пика «диффузионной» спинодали;
- возрастанию максимума кривой абсолютной неустойчивости.

2. Функцию $f(\eta, a_{2i}, a_{2i+1})$ назовем квазичетной, если выполняется равенство

$$f(-\eta, a_{2i}, -a_{2i+1}) = f(\eta, a_{2i}, a_{2i+1}), \quad (14)$$

где a_{2i+1} – коэффициенты при нечетных степенях аргумента η . Данное определение эквивалентно утверждению об инвариантности вида функции (7) при преобразовании зеркального отражения, т.е. в случае замены параметра порядка η на $-\eta$ и инверсии параметров при нечетных степенях аргумента функции (7) ($W_1 \rightarrow -W_1$ и $W_3 \rightarrow -W_3$). Кроме того, такое определение оставляет неизменным положение максимумов производных функции (7) при $\eta = 0$.

Будем считать, что коэффициенты при нечетных степенях параметра порядка η представимы в виде

$$\frac{W_1}{2k_B} = d_1 (T - W_2/2k_B), \quad \frac{W_3}{2k_B} = d_2 (T - W_2/2k_B), \quad (15)$$

т.е. при замене η на $-\eta$ дополнительно меняются местами величины в круглых скобках (15).

Кривые устойчивости (8)–(10) описываются зависимостями:

- бинадаль упорядочения:

$$\tau = \frac{2f_1 + 2\eta(1 - f_2\eta + e\eta^2)}{f_1 - f_2\eta^2 + 0.5 \ln\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right)}, \quad (16)$$

где коэффициенты $f_1 = d_1/2k_B$ и $f_2 = d_2/2k_B$;

- «диффузионная» спинодаль:

$$\tau = \frac{(1 - 2f_2\eta + 3e\eta^2)(1 - \eta^2)}{1 - 2f_2\eta(1 - \eta^2)}; \quad (17)$$

- граница абсолютной неустойчивости:

$$\tau = \frac{(3e\eta - f_2)(1 - \eta^2)^2}{\eta - f_2(1 - \eta^2)^2}. \quad (18)$$

При значениях параметров $f_1 = 0$ и $f_2 = 0$ формулы (16)–(18) переходят в выражения (11)–(13). При больших значениях параметра $f_1, f_2 = 0$ и малых значениях величины e бинадаль упорядочения вырождается в прямую, параллельную оси параметра порядка η (рис. 2,а). Незначительное отклонение от нуля параметра f_2 вызывает нарушение непрерывности третьей производной от

энергии Гиббса (7) даже при малых значениях параметров f_1 и e (рис. 2,б). Увеличение параметра e при неизменных параметрах $f_1 = 0.05$ и $f_2 = 0$ приводит к резкому возрастанию максимума границы абсолютной неустойчивости и появлению на бинодали упорядочения и «диффузионной» спинопдали трех экстремумов: одного минимума в окрестности точки $\eta = 0$ и двух максимумов в аморфной и кристаллической областях (рис. 2,в).

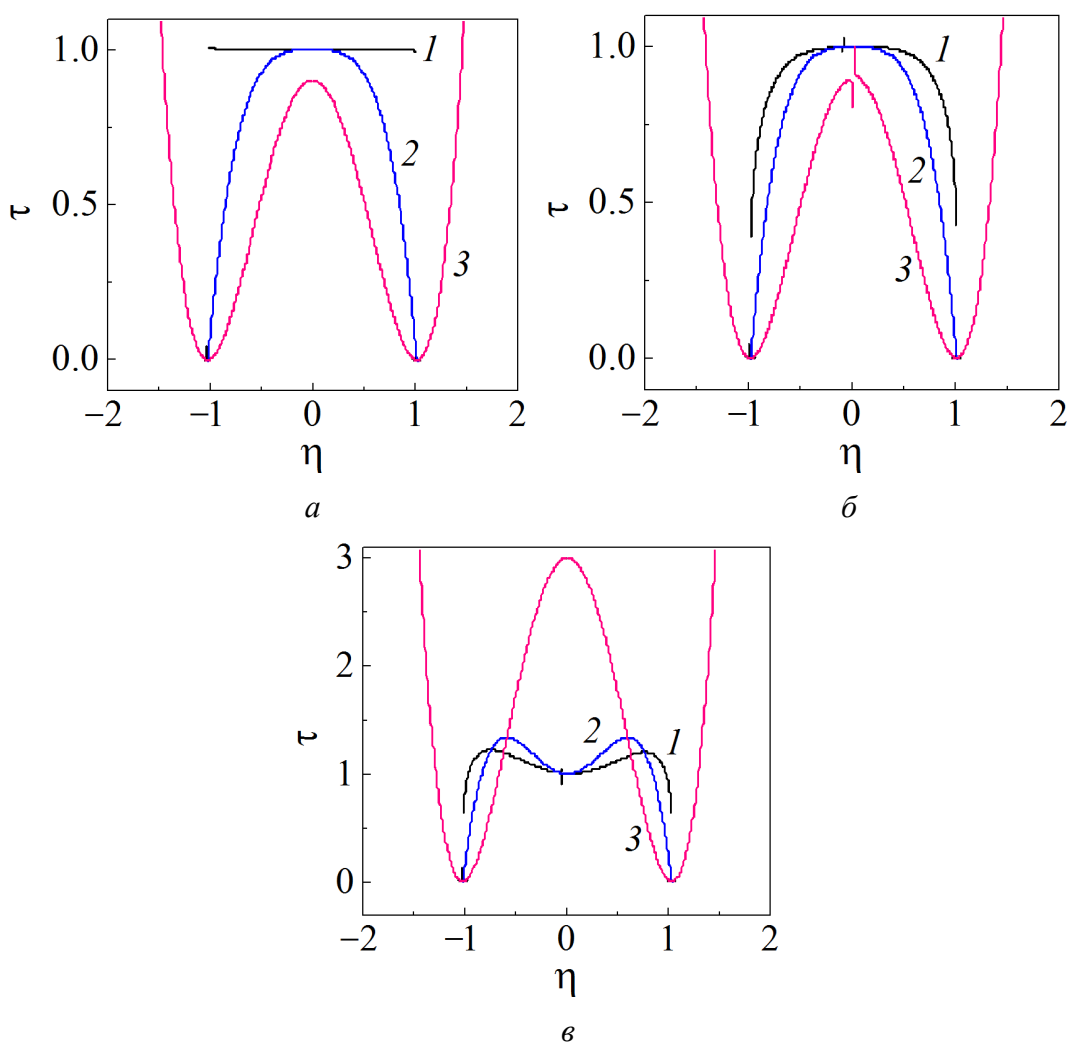


Рис. 2. Бинодаль упорядочения (1), «диффузионная» спинопдали (2) и граница абсолютной неустойчивости (3) при различных значениях модельных параметров: а – $f_1 = 200, f_2 = 0, e = 0.3$; б – $f_1 = 0.1, f_2 = 0.002, e = 0.3$; в – $f_1 = 0.05, f_2 = 0, e = 1.0$

Количество взаимодействий фаз определяет вид границ устойчивости сплава по отношению к конечным и бесконечно малым изменениям параметра порядка. Это количество задает не только форму бинодали и спинопдали, но и изменяет кинетические характеристики процесса спонтанного изменения степени упорядочения. В зависимости от величины параметров, описывающих взаимодействие фаз, могут возникнуть разнообразные ситуации, на-

пример возникновения кинетически неустойчивых фаз, так как спинодали может располагаться выше бинодали. Наличие таких эффектов в реальных материалах требует дополнительного экспериментального исследования.

Заключение

Учет взаимодействий не менее четырех локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями приводит к описанию аморфного сплава в виде субрегулярной совокупности фаз. Выражения для расчета кривых устойчивости неупорядоченной среды получены из обращения в нуль первых трех производных от плотности энергии Гиббса двухфазного аморфного материала. Форма и симметрия построенных линий существенно зависят от значений энергий упорядочения при парном, тройном и четверном взаимодействиях локально-равновесных областей. Несовпадение максимумов бинодали и спинодали упорядочения может приводить к появлению кинетически нестабильных фаз, а также трех экстремумов на кривых бинодали и «диффузионной» спинодали, т.е. к образованию в зоне абсолютной неустойчивости условно стабильной фазы. Это явление должно породить целую серию кинетических процессов, для исследования которых требуется проведение новых экспериментов. Таким образом, термодинамический подход позволяет не только описать полученные экспериментальные данные, но и предсказывает существование новых явлений.

1. А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, В.С. Шумихин, В.А. Соловьева, Электронная микроскопия и прочность материалов. Сб. научн. тр., ИПМ НАНУ, Киев (2010), вып. 17, с. 57–65.
2. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
3. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
4. С.В. Терехов, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
5. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
6. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405; **38**, 2265 (1931).

S.V. Terekhov

BOUNDARIES OF THERMAL STABILITY OF AN AMORPHOUS MATERIAL. II. SUBREGULAR POPULATION OF PHASES

It is shown that the flux of the order parameter depends on the value of the effective coefficient of ordering «diffusion». At permanent external conditions, the coefficient becomes zero upon reaching the condition of local equilibrium, i.e. the equality of chemical potentials of the crystalline and amorphous phases. In other words, the vanishing first derivative of the density of Gibbs energy results in establishment of the type of the coexistence curve of ordering. Zero flexion and the third derivative determine «diffusive» spinodal and veritable ordering spinodal, respectively. It is shown that the symmetry and the form of boundaries of stability of an amorphous material substantially depend on the values of energies of ordering of the related level of cross-coupling of local equilibrium areas.

Keywords: amorphous alloy, order parameter, chemical potential, phase interaction, Gibbs energy, curves of stability

Fig. 1. Reduced temperature τ vs order parameter η at the values of parameter $e = 0.033$ (a) and $e = 0.334$ (b): 1 – coexistence curve of ordering, 2 – «diffusive» spinodal, 3 – boundary of absolute instability

Fig. 2. Coexistence curve of ordering (1), «diffusive» spinodal (2) and boundary of absolute instability (3) at different values of model parameters: a – $f_1 = 200$, $f_2 = 0$, $e = 0.3$; б – $f_1 = 0.1$, $f_2 = 0.002$, $e = 0.3$; в – $f_1 = 0.05$, $f_2 = 0$, $e = 1.0$